

# Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen<sup>1</sup>

Nr. 11

## Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration

Von

Anton Skrabal und Richard Hohlbaum

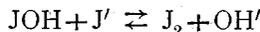
Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1916)

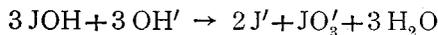
Wie früher gezeigt wurde, erfolgt die Jodatbildung in Hypojoditlaugen innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches ziemlich genau nach dem Zeitgesetze

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{3d[\text{JO}'_3]}{d\vartheta} = K_1 \frac{[\text{J}']}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2, \quad (1)$$

und zwar immer dann, wenn die Konzentrationsverhältnisse derart liegen, daß sich das Jod-Hypojoditgleichgewicht



von der Hypojoditseite her rasch und in demselben Maße von neuem einstellt, als es durch die relativ langsam verlaufende Jodatbildung nach



gestört wird.

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697 und 1157; 36 (1915), 211 und 237.

Alsdann erhebt sich die Frage nach der Form des Zeitgesetzes der Jodatbildung für jene Hypojoditlaugen, in welchen die Geschwindigkeit der Einstellung des Jod-Hypoioditgleichgewichtes nach  $\text{JOH} \rightarrow \text{J}_2$  gering ist und gegenüber der Geschwindigkeit des Vorganges  $\text{JOH} \rightarrow \text{JO}_3'$  mehr oder weniger zurückbleibt. Für eine geringe Geschwindigkeit von  $\text{JOH} \rightarrow \text{J}_2$  sind die voraussichtlichen Bedingungen kleine Konzentrationen von Hypoiodit, Jodion und Wasserstoffion, beziehungsweise hohe Hydroxylionkonzentration, und die bisher mit stark alkalischen und jodidarmen Hypoioditlaugen angestellten Messungen<sup>1</sup> lassen für diese Bedingungen folgendes Zeitgesetz mit Wahrscheinlichkeit voraussehen:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{3d[\text{JO}_3']}{d\vartheta} = \frac{K_2}{[\text{OH}']} [\text{JOH}]^2. \quad (2)$$

Die von uns im folgenden angestellten Zeitversuche mit Hypoioditlaugen, deren Jodidkonzentration mit Hilfe eines einfachen Kunstgriffes konstant und außerordentlich klein gehalten wurde, haben nun tatsächlich zu dem erwarteten Ergebnis geführt und das Zeitgesetz (2) experimentell bestätigt. Der erwähnte Kunstgriff bestand darin, daß die Reaktion der Jodatbildung aus Hypoiodit bei Gegenwart von Silberoxyd als Bodenkörper vor sich gehen gelassen wurde. Letzteres setzt sich mit dem vorhandenen und dem im Verlaufe der Jodatbildung entstehenden Jodid unter Ausfällung von Silberjodid um, so daß in der Lösung folgende Gleichgewichtskonzentrationen herrschen:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{J}^-] &= 10^{-16}, \\ [\text{Ag}^+][\text{OH}'] &= 2 \times 10^{-8}, \end{aligned}$$

wo  $10^{-16}$ , beziehungsweise  $2 \times 10^{-8}$  die Löslichkeitsprodukte<sup>2</sup> von  $\text{AgJ}$ , beziehungsweise  $\text{AgOH}$  für die Versuchstemperatur ( $25^\circ$ ) bedeuten.

<sup>1</sup> Vgl. insbesondere die Mitteilungen Nr. 1, 3 und 5.

<sup>2</sup> Siehe H. M. Goodwin, *Zeitschr. physik. Chemie*, 13 (1894), 577; A. Thiel, *Zeitschr. anorgan. Chemie*, 24 (1900), 1; A. A. Noyes und D. A. Kohr, *Zeitschr. physik. Chemie*, 42 (1903), 336; und W. Böttger, *Zeitschr. physik. Chemie*, 46 (1903), 521.

Die Division der beiden Bedingungen ergibt

$$[J'] = 5 \times 10^{-9} [\text{OH}'],$$

woraus folgt, daß selbst in Lösungen, deren Laugentiter sehr stark ist, die Jodionkonzentration außerordentlich klein und bei konstantem  $[\text{OH}']$  auch konstant ist. Damit in den Reaktionsgemischen diese Gleichgewichtskonzentrationen herrschten, mußte der Niederschlag in Bewegung und Schwebelage erhalten werden, was bei der hohen Dichte desselben nur durch sehr kräftige mechanische Durchrührung erreicht werden konnte.

Zwecks Herstellung der Reaktionsgemische wurde die betreffende Natronlauge bestimmten Gehaltes mit der entsprechenden und hinreichenden Menge Silbernitratlösung versetzt und in diese Suspension bei verdünnten Hypojoditlauge, Jodwasser, bei konzentrierteren feingepulvertes Jod eingetragen und letzteres durch kräftiges Umschwenken rasch zur Auflösung gebracht. Die am Kopf der folgenden Zeitversuche stehenden Angaben bedeuten die nach diesem Verfahren angewandten Mengen der Ausgangsmaterialien  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{J}_2$ , ausgedrückt in Grammformelgewichten pro Liter des schließlichen Reaktionsgemisches.

Zur Analyse wurden dem Reaktionsgemische mit Hilfe einer Pipette oder eines Hebers Proben entnommen und letztere in eine gemessene Menge überschüssiger arseniger Säure (in Natriumbicarbonat gelöst) einfließen gelassen (Zeitablesung). Hernach erfolgte sofort ein Zusatz von Natriumbicarbonat — bei weniger alkalischen Reaktionsgemischen — oder von Mononatriumphosphat in entsprechender Menge — bei stark alkalischen Reaktionsgemischen — und schließlich eine Zugabe von Jodkalium, welche mehr als hinreichend war, um alles Silber in Jodsilber überzuführen. Unter Zugabe von Stärkelösung wurde sodann der Überschuß an arseniger Säure mit Jodlösung zurückgemessen.

Die Reaktionstemperatur war  $25^\circ$ . Die Zeit  $\vartheta$  ist in Minuten angegeben und für die erste Probeentnahme wurde  $\vartheta = 0$  gesetzt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_2$  der zweiten Ordnung wurden wieder nach der »Schrittformel« (Mitteilung 8)

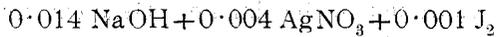
berechnet. Die Hydroxylionkonzentration wurde als konstant angenommen.

Die folgenden Parallelversuche geben Aufschluß über den Einfluß der durch Silberoxyd als Bodenkörper weitgehend verringerten Jodionkonzentration.

### I. Versuchsreihe.

Die laufende Hypojoditkonzentration  $c$  ist in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 500  $cm^3$  Reaktionsgemisch angegeben.

#### 1. Versuch.



$t$ .....	0	11	43	130	258
$c$ .....	8·13	7·23	5·41	3·40	2·10
$10^4 k_2$ .....	—	13·9	14·5	12·6	14·2

$$k_2 = 1\cdot38 \times 10^{-3}$$

#### 2. Versuch.



$t$ .....	0	11	44	107
$c$ .....	10·14	9·48	7·91	3·29
$10^4 k_2$ .....	—	6·24	6·35	6·00

$$k_2 = 0\cdot62 \times 10^{-3}$$

Zu diesen Versuchen ist folgendes zu bemerken. Zur Mischzeit soll die Konzentration an bleichendem Jod entsprechend der gewählten Einheit  $c = 100$  sein. Rechnet man aber auf Grund der gefundenen Konstanten und der zwischen dem Vermischen und der ersten Probeentnahme verstrichenen Zeit auf diese Konzentration zurück, so findet man einen sehr viel kleineren Wert. Die theoretische Erklärung für diese Erscheinung wurde in Mitteilung 7 gegeben.<sup>1</sup> Zufolge der Kleinheit von  $[\text{OH}^-]$  und  $[\text{J}_2]$  ist die Geschwindigkeit, mit welcher Jod verbraucht wird, gering, und die zu dem beständigeren

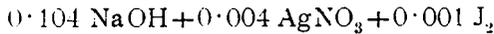
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 35 (1914), 697, insbesondere 702 ff.

Reaktionsprodukt führende Reaktion  $J_2 \rightarrow JO_3'$  gewinnt gegenüber der Reaktion  $J_2 \rightarrow JOH$  die Oberhand. Aus den Zeitgesetzen der Reaktion  $J_2 \rightarrow JO_3'$  (Mitteilung 5 und 8) berechnen sich aber für  $d[JO_3']/d\vartheta$  unter obigen Bedingungen sehr hohe Beträge. Der Hauptteil des Jods geht daher direkt in Jodat und nur ein kleinerer Bruchteil in Hypojodit über. Damit im Einklange zeigen die folgenden Versuche mit höheren Alkalikonzentrationen einen sehr viel größeren Anfangswert der Hypojoditkonzentration.

## II. Versuchsreihe.

$c$  in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 500  $cm^3$  Reaktionsgemisch.

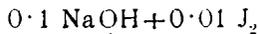
### 3. Versuch.



$\vartheta$ .....	0	20	57	80	362
$c$ .....	57·83	46·21	32·27	27·37	10·18
$10^4 k_2$ .....	—	2·18	2·53	2·41	2·19

$$k_2 = 2\cdot33 \times 10^{-4}$$

### 4. Versuch.



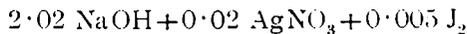
$\vartheta$ .....	0	55	214	268
$c$ .....	74·02	52·25	28·15	21·60
$10^4 k_2$ .....	—	1·02	1·03	(1·99) <sup>1</sup>

$$k_2 = 1\cdot03 \times 10^{-4}$$

## III. Versuchsreihe.

$c$  in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 100  $cm^3$  Reaktionsgemisch.

### 5. Versuch.

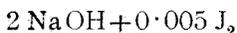


$\vartheta$ .....	0	35	68	193	273
$c$ .....	48·67	37·46	30·83	18·21	14·63
$10^4 k_2$ .....	—	1·76	1·74	1·80	1·68

$$k_2 = 1\cdot74 \times 10^{-4}$$

<sup>1</sup> Die eingeklammerten Werte wurden als anscheinend fehlerhaft bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

## 6. Versuch.



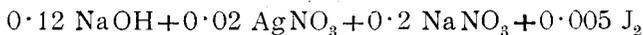
$\vartheta$ .....	0	120	250	402	1358
$c$ .....	20.71	14.69	11.25	8.79	3.50
$10^4 k_2$ .....	—	1.65	1.60	1.64	(1.80)

$$k_2 = 1.63 \times 10^{-4}$$

Die Zeitversuche zeigen, daß von einer bestimmten Jodionkonzentration, welche je nach der Alkalinität verschieden ist, angefangen, die Geschwindigkeit durch eine weitere Erniedrigung der Jodionkonzentration nicht mehr verändert wird. Würde in unseren Reaktionsgemischen das Zeitgesetz (1) auch nur annähernde Gültigkeit besitzen, so müßte bei den Versuchen mit Silberoxyd die Geschwindigkeit durchschnittlich  $10^{10}$  mal so klein sein als bei den ohne Silberoxyd. Tatsächlich ist mit der Hinzufügung von Silberoxyd als Bodenkörper sogar eine Erhöhung der Geschwindigkeit verbunden, doch ist letztere derart geringfügig, daß sie nahe an die Fehlergrenze heranreicht und daher keine weitergehenden Schlüsse gestattet. Zusammenfassend wird man sagen können, daß bei entsprechend großen Hydroxylionkonzentrationen und entsprechend kleinen Jodionkonzentrationen die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Hypojoditlösungen von der Jodionkonzentration unabhängig ist.

Die folgende Versuchsreihe gilt dem Einfluß der Alkalinität und der »Elektrolytwirkung«. Einheit der Hypojoditkonzentration ist  $1 \text{ cm}^3$  0.01norm. Lösung pro  $100 \text{ cm}^3$  Reaktionslösung.

## 7. Versuch.



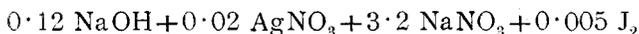
$$[E]^1 = 0.22 (\text{NaNO}_3) + 0.1 (\text{NaOH}) = 0.32$$

$\vartheta$ .....	0	21	41	85	294
$c$ .....	44.58	25.57	18.05	11.08	3.12
$10^4 k_2$ .....	—	7.94	8.14	7.92	(10.53)

$$k_2 = 8.00 \times 10^{-4}$$

<sup>1</sup> Elektrolytkonzentration.

## 8. Versuch.



$$[E] = 3.22 (\text{NaNO}_3) + 0.1 (\text{NaOH}) = 3.32$$

$\vartheta$ .....	0	16	29	49	141
$c$ .....	34.84	19.51	13.45	9.56	3.82
$10^4 k_2$ .....	—	14.1	17.8	15.1	17.1

$$k_2 = 16.0 \times 10^{-4}$$

## 9. Versuch.

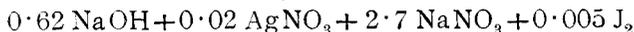


$$[E] = 3.02 (\text{NaNO}_3) + 0.3 (\text{NaOH}) = 3.32$$

$\vartheta$ .....	0	19	32	45	67
$c$ .....	43.25	26.25	20.58	16.95	13.15
$10^4 k_2$ .....	—	7.88	8.08	8.00	7.75

$$k_2 = 7.93 \times 10^{-4}$$

## 10. Versuch.



$$[E] = 2.72 (\text{NaNO}_3) + 0.6 (\text{NaOH}) = 3.32$$

$\vartheta$ .....	0	25	40	63	279
$c$ .....	32.48	24.13	20.95	17.36	6.68
$10^4 k_2$ .....	—	4.26	4.19	4.29	4.26

$$k_2 = 4.25 \times 10^{-4}$$

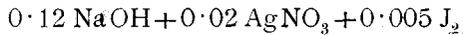
Ein Vergleich der Konstanten von 7 und 8 lehrt, daß Elektrolyte beschleunigen. Die Beschleunigung ist nur zum Teil auf die Zurückdrängung der Dissoziation der Natronlauge durch die Massenwirkung des Natriumions zurückzuführen. Zu einem anderen Teil entspricht die Elektrolytwirkung offenbar einer Veränderung des Mediums und allen ihren möglichen Folgen.

Ferner zeigt der Vergleich der Versuche 8, 9 und 10, daß bei konstanter Elektrolytkonzentration die Geschwindigkeit dem Laugentiter ungefähr verkehrt proportional ist.

Die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Alkalinität geht auch noch aus nachstehenden Versuchen hervor. Die

Einheit der Hypojoditkonzentration ist dieselbe wie in den vorhergehenden Versuchen.

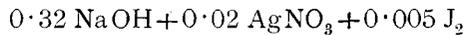
## 11. Versuch.



$\vartheta$ .....	0	19	42	55	220
$c$ .....	55\cdot72	29\cdot94	18\cdot21	14\cdot98	4\cdot66
$10^4 k_2$ .....	—	8\cdot13	9\cdot35	9\cdot11	8\cdot96

$$k_2 = 8\cdot89 \times 10^{-4}$$

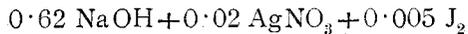
## 12. Versuch.



$\vartheta$ .....	0	28	40	94	264
$c$ .....	49\cdot16	29\cdot46	25\cdot39	15\cdot28	7\cdot45
$10^4 k_2$ .....	—	4\cdot86	4\cdot54	4\cdot83	4\cdot05

$$k_2 = 4\cdot57 \times 10^{-4}$$

## 13. Versuch.



$\vartheta$ .....	0	21	32	50	197	278
$c$ .....	46\cdot41	37\cdot54	33\cdot97	29\cdot42	14\cdot28	11\cdot05
$10^4 k_2$ .....	—	2\cdot43	2\cdot55	2\cdot53	2\cdot45	2\cdot53

$$k_2 = 2\cdot50 \times 10^{-4}$$

Schließlich soll das Zeitgesetz (2) an der Hand aller ohne Natriumnitratzusatz gemachten Zeitversuche überprüft werden. Bei konstanter Hydroxylionkonzentration muß nach (2)

$$k_2 [\text{OH}'] = K_2 = \text{konstant}$$

sein. Bis auf Versuch 1 können alle Versuche als bei konstanter Alkalinität angestellt gelten. Bei diesem Versuche wird man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Reaktion erst gegen Ende verfolgt wurde, den Endwert des Alkalititers, d. i. 0\cdot008, verwenden können. Die Konstanten  $k_2$  zweiter Ordnung sind in folgender Übersicht natürlich alle auf dieselbe Konzentrationseinheit, und zwar Mole/Liter umgerechnet.

Versuch	$k_2$	(NaOH)	$k_2(\text{NaOH})$	$[\text{OH}' ]$	$k_2[\text{OH}' ]$
1	138	0·008	1·10	0·0074	1·01
3	23·3	0·1	(2·33)	0·0838	(1·95)
11	17·8	0·1	1·78	0·0838	1·49
12	9·14	0·3	2·74	0·2406	2·20
13	5·00	0·6	3·00	0·4668	2·34
5	3·48	2	6·96	1·204	4·19

Die Werte  $k_2(\text{NaOH})$ , wo (NaOH) die »analytische Konzentration« des Natriumhydroxyds bedeutet, zeigen eine wenig gute, die Werte  $k_2[\text{OH}' ]$ , wo  $[\text{OH}' ]$  aus Leitfähigkeitsdaten nach Kohlrausch<sup>1</sup> berechnet wurde, eine weit bessere Konstanz. Während  $k_2$  auf das 40fache,  $[\text{OH}' ]$  auf das 160fache des kleinsten Wertes ansteigt, ändert sich das Produkt beider nur um das 4fache. Die geringe Abweichung des  $K_2$  von der Konstanz ist auf die Elektrolytwirkung der Lauge zurückzuführen, welche im Zeitgesetz (2) keine Berücksichtigung findet. Denn wenn man von Versuch 3, dessen Wert aus der Reihe sichtlich herausfällt und allem Anschein nach fehlerhaft ist, absieht, zeigt das  $K_2$  mit zunehmender Laugenkonzentration einen deutlichen und regelmäßigen Anstieg.<sup>2</sup> Für mittlere Konzentrationen von NaOH wird man im Mittel rund setzen können:

$$K_2 = 2 \quad (25^\circ).$$

Die beiden folgenden Versuche gelten der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten pro  $10^\circ$  des Zeitgesetzes (2).

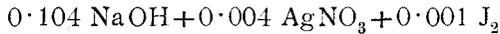
Der Versuch 14 korrespondiert den Versuchen 3 und 11. Aus 3 und 14 berechnet sich der Temperaturkoeffizient  $\tau_2 = 1·74$ .

<sup>1</sup> F. Kohlrausch und L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

<sup>2</sup> Für konstante Elektrolytkonzentration ist auch  $K_2$  besser konstant, was aus den Versuchen 8, 9 und 10 hervorgeht.

14. Versuch ( $32\cdot5^\circ$ ).

$c$  in Kubikzentimetern  $0\cdot01$  norm. Lösung pro  $500\text{ cm}^3$  Reaktionslösung.



$\vartheta$ .....	0	20	57	182	475
$c$ .....	41·46	32·11	22·68	11·49	4·67
$10^4 k_2$ .....	—	3·51	3·50	3·43	(4·34)

$$k_2 = 3\cdot48 \times 10^{-4}$$

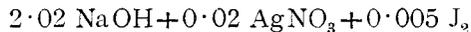
Nun wurde schon erwähnt, daß Versuch 3 fehlerhaft und seine Konstante, wie aus der Übersicht hervorgeht, zu groß gefunden wurde. Rechnet man die Konstante des Versuches 11 auf die Einheit des Versuches 14 um, so wird

$$k_2 = 0\cdot2 \times 8\cdot89 \times 10^{-4} = 1\cdot78 \times 10^{-4}.$$

Aus diesem Wert und der Konstante  $k_2 = 3\cdot48 \times 10^{-4}$  des Versuches 14 berechnet sich  $\tau_2 = 2\cdot44$ .

15. Versuch ( $18^\circ$ ).

$c$  in Kubikzentimetern  $0\cdot01$  norm. Lösung pro  $100\text{ cm}^3$  Reaktionsgemisch.



$\vartheta$ .....	0	37	125	252	1166
$c$ .....	46·40	39·99	31·43	23·15	7·58
$10^4 k_2$ .....	—	0·934	0·774	0·896	0·971

$$k_2 = 8\cdot94 \times 10^{-5}$$

Dieser Versuch entspricht dem Versuch 5 bei  $25^\circ$ . Aus den Mittelwerten beider Koeffizienten berechnet sich  $\tau_2 = 2\cdot59$ . Im Mittel ergibt sich für  $\tau_2$ , auf halbe Einheiten abgerundet:

$$\tau_2 = 2\cdot5.$$

Die entsprechenden Größen des Zeitgesetzes (1) sind (vgl. Mitteilung 3, 4 und 6)  $K_1 = 87$  ( $25^\circ$ ) und  $\tau_1 = 2 \cdot 1$ .

Man könnte nun der Meinung sein, daß sich die beiden Zeitgesetze (1) und (2) einfach superponieren und demgemäß setzen:

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = \left\{ K_1 \frac{[J']}{[\text{OH}']} + \frac{K_2}{[\text{OH}']} \right\} [\text{JOH}]^2. \quad (3)$$

Eine experimentelle Überprüfung dieser Gleichung lehrt indessen, daß sie den tatsächlichen Verhältnissen keine Rechnung trägt. So wurde z. B. gefunden (vgl. Mitteilung 3), daß für  $[J'] = 0 \cdot 02$  und  $[\text{OH}'] = 0 \cdot 03$  das Zeitgesetz (1) sehr genau gilt und demgemäß sollte für diese Konzentrationen in Gleichung (3) das zweite Glied des Klammersausdruckes gegenüber dem ersten verschwindend klein sein. Die Einsetzung der speziellen Werte in Gleichung (3) ergibt hingegen dieselbe Größenordnung für die beiden Glieder des Klammersausdruckes, d. h., daß die nach Gleichung (3) berechnete Geschwindigkeit ungefähr doppelt so groß ist als die experimentell zu beobachtende.

Wir sind daher der Ansicht, daß die Jodatbildung in Hypojoditlaugen nach den beiden Zeitgesetzen (1) und (2) durch das »Reguliergesetz«<sup>1</sup> geregelt ist und daß demgemäß an Stelle der Gleichung (3) die Gleichung

$$\frac{-d[\text{JOH}]}{d\vartheta} = (1-\alpha)K_1 \frac{[J'] [\text{JOH}]^2}{[\text{OH}']} + \alpha K_2 \frac{[\text{JOH}]^2}{[\text{OH}']} \quad (4)$$

zu treten hat, wo  $\alpha$  eine Geschwindigkeitsfunktion ist, welche die Jodatbildung nach der Seite kleinerer Geschwindigkeit reguliert.<sup>2</sup> Zwischen den Vorgängen Hypojodit  $\rightarrow$  Jodat einerseits und Jod  $\rightarrow$  Jodat andererseits besteht alsdann auch hinsichtlich der Erscheinung des »Zeitgesetzwechsels« jene schon in Mitteilung 5 hervorgehobene auffallende Symmetrie.

<sup>1</sup> Vgl. Mitteilung 5, p. 894.

<sup>2</sup> D. h., die zu beobachtende, beziehungsweise die nach (4) sich berechnende Geschwindigkeit wird immer kleiner, im äußersten Falle gleich sein der nach Gleichung (3) berechneten Geschwindigkeit.

Die Vorausberechnung der Jodatbildungsgeschwindigkeit in Hypojoditlaugen beliebiger Zusammensetzung muß bis zur Aufdeckung der erforderlichen, in Gleichung (4) steckenden funktionellen Beziehungen vertagt werden. Vorläufig kann man sich zur annähernden Berechnung der in den Mitteilungen 3 und 4 aufgestellten empirischen Geschwindigkeitsgleichungen bedienen.

Die Bedingungen, unter welchen nur Zeitgesetz (1) oder nur Zeitgesetz (2) zu Recht besteht und die bei Aufdeckung dieser Zeitgesetze aufgesucht wurden, entsprechen annähernd den Grenzfällen  $\alpha = 0$  und  $\alpha = 1$  der Gleichung (4).

Eine weitere Frage ist die nach dem der Zeitgleichung (2) Genüge leistenden »Reaktionsmechanismus«, beziehungsweise nach den Zwischenstufen, welche im Falle der Gültigkeit des Zeitgesetzes (2) durchlaufen werden.

Aus der Form dieses Zeitgesetzes, aus Gründen der oben erwähnten, zwischen den Reaktionen  $\text{Jod} \rightarrow \text{Jodat}$  und  $\text{Hypo-jodit} \rightarrow \text{Jodat}$  zweifellos bestehenden Symmetrie, aus der Reziprozität der letzteren Reaktionen mit der inversen Reaktion der Einwirkung von Halogenat auf Halogenid<sup>1</sup> und schließlich aus Gründen der Analogie der Reaktion  $\text{JOH} \rightarrow \text{JO}'_3$  mit den entsprechenden Reaktionen der Hypochlorite und Hypobromite<sup>2</sup> geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Jodatbildung über Jodit, also über trivalentes Jod als Zwischenstufe erfolgt.<sup>3</sup>

Dahingestellt bleibt es, ob die Bildung dieser Zwischenstufe oder die ihr folgende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Des weiteren wäre noch die Bedeutung des Auftretens der Hydroxylionkonzentration im Nenner des Zeitgesetzes (2) aufzuklären. Das vorliegende experimentelle Material scheint uns zur Erörterung aller dieser Fragen noch nicht genügend zu sein.

<sup>1</sup> Siehe die Mitteilungen 5, 8 und 9. Hier auch alle Literatur.

<sup>2</sup> Die Zwischenbildung von Chlorit, beziehungsweise Bromit bei diesen Reaktionen wurde vor kurzem von P. Dolch (Dissertation, Dresden) und J. Clarens (Dissertation, Toulouse) erörtert und experimentell untersucht.

<sup>3</sup> Vgl. auch E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie, 56 (1906), 321.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Hypojoditlaugen bei kleiner Jodionkonzentration gemessen und gefunden, daß dieselbe von letzterer unabhängig und der zweiten Potenz der Hypojoditkonzentration direkt und der Hydroxylionkonzentration verkehrt proportional ist. Elektrolyte beschleunigen den Vorgang. Die Geschwindigkeitskonstante und der Temperaturkoeffizient wurden ermittelt.

---